

PAHs とカーボンブラックについて

1. PAHsとは

多環芳香族炭化水素（polycyclic aromatic hydrocarbon）の略で炭素6員環（炭素、水素）のみで構成される炭化水素の総称である。縮合環式炭化水素ともよばれる。多環水素には100以上の化学物質がある。6環以下は（ナフタレン、アントラセン、ピレン等）小さい多環芳香族炭化水素と呼ばれ6環以上（オバレン 10環等）は大きな多環芳香族炭化水素と呼ばれる。

発がん性が危惧される多環芳香族炭化水素は、安全性認証のために分析により規定濃度以下である証明が必要な15物質（ドイツ安全性認証GSマーク）・16物質（米国EPA指定物質）又はREACH規則制限対象物質8物質（ANNEX XVII）または認可対象候補物質（SVHC）9物質などがある。15物質・16物質は多環芳香族炭化水素のうち2～6環の物質であり、規制8物質・9物質は4～6環の物質である。大きな多環芳香族炭化水素は、安定性が高くこれらに含まれていないと考えている。

2. カーボンブラックと多環芳香族炭化水素

多環芳香族炭化水素は、燃焼中に炭化水素が熱変性して生成する。燃焼に伴って副生する煤の場合、反応工程が制御されておらず煤生成において多環芳香族炭化水素が少なからず残留するのが一般的である。但し、カーボンブラックは、反応温度と反応時間を適切に制御するため多環芳香族炭化水素の量を非常に低い水準まで下げることが可能である。

現在カーボンブラックの生産の大半を占めるファーネス法を例に説明する。ファーネス法では、反応炉で発生させた高温かつ高速のガス流中に原料を導入し、不完全燃焼によりカーボンブラックを生成させる。煤生成と比較して非常に高温での反応であるため通常はマイクロ秒（ 10^{-6} 秒）オーダーで原料油はカーボンブラックになるが、同伴気流中の多環芳香族炭化水素濃度を下げるためミリ秒（ 10^{-3} 秒）～数秒間の高温履歴を確保する。その後、水を噴霧する等の手段で反応ガス温度を下げてカーボンブラック生成反応を停止させる。この多環芳香族炭化水素が適切なレベルまで制御できたかどうかの尺度として、トルエン抽出量（トルエンで抽出して多環芳香族炭化水素及びこれに官能基が付くなどの成分を含む量【タール分と呼称している】を測る。）又は少量のタール分でも簡便に感度よく測定できるトルエン着色透過度（トルエン抽出物の着色度を測定する）で測定して管理している。

尚、ASTM ではタール分が0.1%未満をカーボンブラックであると定義して煤と分けている。（日本をはじめ世界的にこの基準を満足しているものをカーボンブラックとしている）

3. 測定実績

日本市場で最も多量に使用されている* HAF 級(全体の 44%), *FEF 級(全体の 17%)について、カーボンブラック製造各社のカーボンブラックに含まれる未分解有機物の残留程度を示す。トルエン着色透過度 (PAHs に関与と認識)と PAHs 8 物質を調査した。結果、トルエン着色透過度 90%台での最大値は HAF 級カーボンブラックの Benzo[e]pyrene 1 ppm であった。

なお、これらは測定値であり保証値ではない。2014 年時点でこの測定方法はカーボンブラック業界で主体である ZEK 前処理法 (トルエン溶媒超音波抽出) による。但し、抽出方法により測定値が異なることも知られている。

具体的には、HAF 級でトルエン着色透過度が同じカーボンブラックでも熱トルエン長期抽出 (ソックスレー使用) 前処理法では、Benzo[a]pyrene で下表参考値に示したような差が認められている。

添付資料参照:PAHs の REACH Annex17 記載に関する調査結果

PAHsのREACH Annex17記載に関する調査結果

1. 概要

日本市場で最も多量使用されている* HAF級(全体の44%), *FEF級(全体の17%)カーボンブラックについて、会員各社のカーボンブラックに含まれる未分解有機物の残留程度を示すトルエン着色透過度 (PAHS に関与と認識)とPAHs 8物質を調査した。

結果、トルエン着色透過度90%台での最大値はHAF級カーボンブラックのBenzo[e]pyrene 1 ppmであった。なお、この測定方法は現在カーボンブラック業界で主体であるZEK前処理法 (トルエン溶媒超音波抽出) による。現在、欧米では測定方法の検討がなされているが、その目的は不明である。但し、抽出方法により測定値が異なることも知られている。具体的には、同じHAF級カーボン・トルエン着色透過度品でも熱トルエン長期抽出 (ソックスレー使用) 前処理法では、Benzo[a]pyreneで下表参考値に示したような差が認められている。

なお、これらは測定例であり、保証値では無いことに留意願いたい。

また、トルエン着色透過度の低いカーボンブラック(大粒径のGPF, SRF級等)については、各需要家・各カーボンブラックメーカー間で個別問い合わせ、協議願いたい。

* HAF級(High Abrasion Furnace: 高耐摩耗性), FEF級(Fast Extruding Furnace: 良押し出し性)

2. 調査方法

(1) 対象カーボンブラック

下表より、占有率の高いHAFとFEFを調査対象品種として選定した。 出荷量: t / 年、占有率: %

	銘柄	2021年		2020年		占有率 平均値
		出荷量	占有率	出荷量	占有率	
ゴム用Hard カーボンブラック	HAF	254,526	44.8	210,910	44.4	44.6
	ISAF	95,262	16.8	74,770	15.7	16.3
ゴム用Soft カーボンブラック	FEF	98,337	17.3	85,405	18.0	17.6
	GPF	40,757	7.2	36,083	7.6	7.4
	SRF・FT	46,079	8.1	40,007	8.4	8.3
非ゴム用カーボンブラック	非ゴム用	32,972	5.8	27,759	5.8	5.8
計		567,933	100.0	474,934	100.0	100.0

(2) トルエン着色透過度とPAHs測定値

銘柄		*1	*2 PAHs 8物質							
		トルエン着色 透過度 (%)	Benzo[a] anthracene (ppm)	Chrysene (ppm)	Benzo[b]f loranthene (ppm)	Benzo[j]flu oranthene (ppm)	Benzo[k]fl oranthene (ppm)	Benzo[a] pyrene (ppm)	Benzo[e] pyrene (ppm)	Dibenzo[a,h] anthracene (ppm)
HAF	MAX値	99	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	1.0	ND
	MIN値	97	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	*3 参考値	100	ND	ND	ND	ND	ND	0.24	0.7	ND
FEF	MAX値	100	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.4	0.21
	MIN値	96	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

試験法 *1 JIS K6218-4, *2 GC/MS (各社の平均的な検出限界0.2ppmをNDとした)

*3 前処理ソックスレー抽出法。同社でZEK前処理法でBenzo[a]pyreneを測定した結果、0.02ppmであった。